

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11135153 A**

(43) Date of publication of application: **21.05.99**

(51) Int. Cl

**H01M 10/40**  
**H01M 4/02**  
**H01M 4/40**

(21) Application number: **09300718**

(22) Date of filing: **31.10.97**

(71) Applicant: **DENSO CORP**

(72) Inventor: **UESHIMA HIROSHI**  
**ITO TOSHIKI**  
**NAKAMURA MASAYA**

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery capable of surely obtaining high charging/discharging efficiency and keeping initial high capacity at all times.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery having a positive electrode, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte, at least one electrode of the positive electrode and the negative electrode has lithium particles, comprising metal particles of lithium or a lithium alloy and stabilized films covering the metallic particles.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135153

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

4/02

4/02

B

4/40

4/40

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-300718

(22) 出願日 平成9年(1997)10月31日

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 上嶋 啓史

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(72) 発明者 伊藤 俊樹

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(72) 発明者 中村 雅也

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高い充放電効率が確実に得られ、初期の高い電池容量が常に保たれる非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の非水電解質二次電池は、正極、負極及び非水電解液を備える非水電解質二次電池において、該正極及び該負極の少なくとも一方は、リチウムまたはリチウム合金よりなる金属粒子と該金属粒子を覆う安定化被膜とからなるリチウム粒子を有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極及び非水電解液を備える非水電解質二次電池において、

該正極及び該負極の少なくとも一方は、リチウムまたはリチウム合金よりなる金属粒子と該金属粒子を覆う安定化被膜とからなるリチウム粒子を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】前記リチウム粒子の安定化被膜は、フッ素化合物及び炭酸化合物の少なくとも一種よりなる請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】前記リチウム粒子のフッ素化合物よりなる安定化被膜は、リチウム金属またはリチウム合金よりなる金属粒子の表面を有機溶媒にフッ化水素が溶解している溶液を用いてフッ化処理することにより形成された請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】前記金属粒子に含まれるリチウムの量を100モル%とすると、前記有機溶媒にフッ化水素が溶解している溶液中にはモル比で1.0～5.0モル%のフッ化水素が含まれる請求項3に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】前記金属粒子は、リチウムと、Ag、Au、Al、Ga、Ge、Ir、In、Pb、Pd、Pt、Rh、Si、Sn及びZnの少なくとも一種との合金または金属間化合物よりなる請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】前記金属粒子は、粒子全体の原子数を100原子%とすると、リチウムを原子数で20～50原子%含む請求項5に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】前記金属粒子は、1～50 $\mu$ mの平均粒径をもつ請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】前記金属粒子は、球形もしくはほぼ球状の形状をもつ請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】前記負極は、炭素を主成分とする炭素材中に前記リチウム粒子を分散保持している請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】前記炭素材に対する前記リチウム粒子の重量比率（（前記リチウム粒子の重量）／（前記炭素材の重量＋前記リチウム粒子の重量）×100）の値が5～10重量%にある請求項9に記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】前記炭素材は、結晶性の炭素よりなる炭素粒子と、該炭素粒子の表面を覆うとともに該炭素粒子及び前記リチウム粒子を分散保持する結着材と、からなる請求項9に記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極、負極及び非水電解液を備える非水電解質二次電池に関し、携帯用電子機器や電気自動車などのバッテリーとして利用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】正極、負極及び非水電解液を備える非水電解質二次電池には、従来より、負極がリチウム金属で構成され、正極がLiAuなどのリチウム合金で構成される非水電解質二次電池がある。この電池では、電解液に水溶液を用いた電池に比べて高いエネルギー密度を得ることができる。

【0003】ところが、この非水電解質二次電池で充放電を多数繰り返すと負極にリチウムが析出する。この析出物は、負極表面の電気的性質を変化させて電池の放電容量を低下させてしまうだけでなく、大きく成長してデンドライトを形成すると、セパレータを貫通して正極と負極とをショートさせ、電池を動作不能にしたり、あるいは電池を異常に動作させたりする。

【0004】近年になって、リチウム金属の代わりに炭素を主成分とする炭素材を用いて負極を構成した非水電解質二次電池が考案された。この電池では、充放電を繰り返しても負極表面にリチウムが析出することがないため、負極がリチウム金属で構成される非水電解質二次電池よりも良好な充放電サイクル特性と高い安全性とを得ることができる。

【0005】しかし、結晶性の低い炭素材を用いた電池では、初期の充電においては受電で正極から放出されたリチウムイオンの一部が負極の炭素材の内部欠陥などに捕獲されるため、続く放電において負極から放出されるリチウムイオンの量が先の充電の時よりも少なくなってしまう。一方、黒鉛など結晶性の高い炭素材を用いた場合でも、初期の充電においては正極から放出されたリチウムイオンの一部が炭素材の黒鉛結晶の層間などに捕獲されるため、続く放電において負極から放出されるリチウムイオンの量が先の充電の時よりも少なくなってしまう。このように、負極が炭素を主成分とする炭素材のみで構成された非水電解質二次電池では、初期の充放電においては充電量と放電量が差が生じ、高い充放電効率を得ることができない。

【0006】そこで、負極が炭素を主成分とする炭素材で構成される非水電解質二次電池において、従来の電池で初期の充電で負極に捕獲されるリチウムイオンをあらかじめ負極に含ませておいた電池が提案されている（特開平5-234622号公報）。この電池では、初期の充電において正極から放出されたリチウムイオンが炭素材に捕獲されても、放出可能なリチウムイオンがあらかじめ負極に含ませておいたリチウムにより補われるため、続く放電において負極から放出されるリチウムイオンの量が先の充電の時よりも少なくなることがない。それゆえ、高い充放電効率を得ることができ、充放電を繰り返しても初期の高い電池容量を保ち続けることができる。

【0007】しかし、この公報で開示されている電池では、リチウム金属がその表面を表出させて用いられてい

る。また、最初に挙げた、負極がリチウム金属よりなり、正極がリチウム合金よりなる非水電解質二次電池においても、同様にリチウム金属及びリチウム合金がその表面を表出させて用いられている。リチウム金属は、その活性が高いがゆえに大気や炭素材中に含まれる微量な水分などに触れると容易に反応して水酸化リチウムとなる。この水酸化リチウムは放電に関与することができない。従って、これらの電池では、リチウム金属及びリチウム合金が大気中や炭素材中に含まれる微量な水分などに触れてしまう可能性が高く、それゆえ放電に関与でき、  
10 リチウムの量が減少して高い充放電効率を得ることができなくなってしまう恐れがある。その結果、初期の高い電池容量を保つことができなくなってしまう。

【0008】また、このことは、例えば電池の製造工程においては、電極を構成する炭素材には水分を完全に除いたものを用い、また水分を完全に排除した雰囲気中で電極を取り扱うなどの必要性が生じるため、電池の製造コストが高くなってしまう。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、高い充放電効率が高確率に得られ、初期の高い電池容量が常に保たれる非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、電極に用いるリチウム金属またはリチウム合金からなる金属粒子において、リチウムイオンは通過させることができるが、例えば水のように、金属粒子と反応してリチウムイオンの放出を妨げる物質は通過させたり反応したりしにくい化学的に安定な被膜でその粒子表面を覆うことにより、電池の充放電効率を大きく向上させることができることを見出した。本発明はこのような知見に基づいてなされたものである。

【0011】すなわち、本発明の非水電解質二次電池は、正極、負極及び非水電解液を備える非水電解質二次電池において、該正極及び該負極の少なくとも一方は、リチウムまたはリチウム合金よりなる金属粒子と該金属粒子を覆う安定化被膜とからなるリチウム粒子を有することを特徴とする。このリチウム粒子では、リチウムまたはリチウム合金よりなる金属粒子が安定化被膜を通じてリチウムイオンを放出させることができる。また、安定化被膜は、水などのリチウムまたはリチウム合金と反応してそのリチウムイオンの放出を阻害する物質から金属粒子を保護する。従って、このリチウム粒子は常に多量のリチウムイオンを放出できる。それゆえ、本発明の非水電解質二次電池では、高い充放電効率が高確率に得られ、初期の高い電池容量が常に保たれる。また、充放電を繰り返しても、その充放電効率は低下することがなく、常に高い放電容量を得ることができる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解質二次電池の正極及び負極の少なくとも一方が有するリチウム粒子の形態について先ず説明する。本発明の非水電解質二次電池では、リチウム粒子の安定化被膜はフッ素化合物及び炭酸化合物の少なくとも一種よりなることが好ましい。フッ素化合物としてはフッ化リチウムが挙げられ、炭酸化合物としては炭酸リチウムが挙げられる。フッ化リチウムや炭酸リチウムは、水酸化リチウムよりも化学的に安定である。また、金属粒子がリチウム合金よりなる場合には、リチウム合金に含まれるリチウムの他方の金属のフッ素化合物及び炭酸化合物でもよい。

【0013】これらの安定化被膜をもつリチウム粒子は、大気中でも化学的に安定であって、大気中の水分に対して反応性をもたない。また、後で述べるが、リチウム粒子を分散させる炭素材やリチウム粒子を互いに結着させる結着材等に対しても反応性をもたない。それゆえ、リチウム粒子は、大気中や炭素材及び結着材に対して化学的に安定で、かつ大気や炭素材、結着材などに含まれる微量な水分に触れても、電極の放電に関与できるリチウムの量が減少することがない。その結果、常に高い充放電効率を得ることができる。

【0014】ここで、前記リチウム粒子のフッ素化合物よりなる安定化被膜は、リチウム金属またはリチウム合金よりなる金属粒子の表面を有機溶媒にフッ化水素が溶解している溶液を用いてフッ化処理することにより形成されることが好ましい。これにより、金属粒子の表面に均一の厚さの安定化被膜を容易に形成することができる。

30 【0015】このとき、前記金属粒子に含まれるリチウムの量を100モル%とすると、前記有機溶媒にフッ化水素が溶解している溶液中にはモル比で1.0～5.0モル%のフッ化水素が含まれることが好ましい。これにより、金属粒子の表面を覆うのに適当な厚さの安定化被膜を容易に形成することができる。また、前記金属粒子は、リチウムと、Ag、Au、Al、Ga、Ge、Ir、In、Pb、Pd、Pt、Rh、Si、Sn及びZnの少なくとも一種との合金または金属間化合物よりなることが好ましい。この金属粒子により、リチウム粒子  
40 を大気や炭素材、結着材などに含まれる微量な水分に対してさらに化学的に安定化させることができる。

【0016】このとき、前記金属粒子は、粒子全体の原子数を100原子%とすると、リチウムを原子数で20～50原子%含むことが好ましい。リチウムの含量が20原子%未満ではリチウムの含量が少ないため、十分な充放電効率を得ることが容易でない。一方、リチウムの含量が50原子%を超えると、リチウムと合金化または化合物化する金属の含量が少なくなってしまうため、大気や炭素材、結着材などに含まれる微量な水分に対して化学的に十分に安定化させることが容易でない。

【0017】また、前記金属粒子は、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の平均粒径をもつことが好ましい。平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満であると、リチウム粒子の比表面積が大きくなりすぎて、大気や炭素材、結着材などに含まれる微量な水分などに対して化学的に十分に安定化させることが容易でない。一方、平均粒径が $50 \mu\text{m}$ を超えると、後述する活物質としての炭素の粒径より大きくなり、 $70 \sim 80 \mu\text{m}$ の膜厚の電極を作製したときに表面が凹凸となり、均一な膜厚の電極とすることが容易でない。

【0018】さらに、前記金属粒子は、球形もしくはほぼ球状の形状をもつことが好ましい。この金属粒子では、粒子の表面に安定化被膜を容易に均一な厚さで形成できるため、大気や炭素材、結着材などに含まれる微量な水分などに対してさらに化学的に安定化させることができる。以上のように本発明の非水電解質二次電池は、従来の正極、負極及び非水電解液を備える非水電解質二次電池に対して電極に用いられる材料が異なるものであり、形状的には従来のコイン型電池、ボタン型電池、円筒型電池及び角型電池等の電池と同じ構造で成すことができる。

【0019】本発明の非水電解質二次電池は、例えば、負極は、リチウムよりなる金属粒子とこの金属粒子を覆う安定化被膜とからなるリチウム粒子の集合体で構成し、正極は、 $\text{LiAu}$ よりなる金属粒子とこの金属粒子を覆う安定化被膜とからなるリチウム粒子の集合体で構成することができる。このような電極をもつ電池では、高いエネルギー密度と高い充放電効率とが得られる。

【0020】また、本発明の非水電解質二次電池は、炭素を主成分とする負極活物質としての炭素材中に、リチウムまたはリチウム合金よりなる金属粒子とこの金属粒子を覆う安定化被膜とからなるリチウム粒子を分散保持させて負極を構成することもできる。このような負極をもつ電池では、高い充放電効率と得られる上に、充放電を繰り返しても負極にリチウムが析出することがないため、良好な充放電サイクル特性と高い安全性を得ることができる。この電池の好ましい形態を以下にさらに詳しく説明する。

【0021】この非水電解質二次電池においては、負極は、前記炭素材に対する前記リチウム粒子の重量比率

(前記リチウム粒子の重量) / (前記炭素材の重量 + 前記リチウム粒子の重量)  $\times 100$  の値が $5 \sim 10$ 重量%にあることが好ましい。この重量比率の値が $5$ 重量%未満であるとリチウムの含量が少ないため、十分な充放電効率を得ることが容易でない。一方、重量比率の値が $10$ 重量%を超えると、リチウムの含量が多くなりすぎて、放電に関与しない無駄なリチウムが増えてしまう。

【0022】また、前記炭素材は、負極活物質としての結晶性の炭素よりなる炭素粒子と、該炭素粒子の表面を覆うとともに該炭素粒子及び前記リチウム粒子を分散保

持する結着材と、からなることが好ましい。炭素粒子については特に限定されるものではなく、結晶性の高い天然黒鉛や人造黒鉛を用いることができる。その形状についても特に限定されるものではなく、球状、鱗片状及び繊維状などの形状をもつものを用いることができる。炭素マトリックスについても特に限定されるものではなく、結晶性の低いハードカーボンなどを用いることができる。また、結着材を炭素マトリックスとしてもよい。このような炭素材を用いることにより、優れた充放電サイクル特性と高い安全性とを得ることができる。このような負極は次のようにして作製することができる。

【0023】まず、リチウム粒子の粉末と炭素粒子の粉末と結着材とをそれぞれ適量用意し、これらを有機溶媒に加えて混練し、負極用ペーストを調製する。結着材にはポリフッ化ビニリデン(PVDF)などを用いることができる。また、有機溶媒にはN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などを用いることができる。こうして得られたペースト状の混練物(負極ペースト)を銅箔などの集電体上にドクターブレード法などの塗布方法を用いて塗布した後、適当な温度で乾燥させ、必要に応じてプレス成形をおこなうなどして負極を完成することができる。

【0024】一方、この電池の正極には、例えば $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの金属酸化物を正極活物質として用いることができる。また、この正極活物質と導電剤とが互いに分散しあつたものを用いることができる。ここで導電剤には人造黒鉛などを用いることができる。このような正極は次のようにして作製することができる。

【0025】正極活物質と導電剤とPVDFなどの結着材とをそれぞれ適量ずつ用意し、これらをNMPなどの有機溶媒に加えて混練する。こうして得られたペースト状の混練物(正極ペースト)をアルミニウム箔などの集電体上にドクターブレード法などの塗布方法を用いて塗布し、適当な温度で乾燥させて正極を完成することができる。

【0026】また、正極と負極との間に設けられるセパレータについても特に限定されるものではなく、ポリプロピレンなどを用いることができる。電解液としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 及び $\text{LiBF}_4$ 等のリチウム塩を有機溶媒に溶解させた溶液を用いることができる。有機溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)やエチレンカーボネート(EC)などの高誘電率溶媒と、ジエチルカーボネート(DEC)やジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)及びジメトキシエタン(DME)などの低粘度溶媒と、を混合した混合有機溶媒を用いることができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【実施例1】本実施例の非水電解質二次電池は、正極、負極及び非水電解液を備える非水電解質二次電池において、負極が、A1Li合金よりなる金属粒子と該金属粒子を覆いフッ素化合物よりなる安定化被膜とからなるリチウム粒子を有し、炭素を主成分とする炭素材中にこのリチウム粒子を分散保持している電池である。本実施例の電池は、以下の正極、負極及び電解液を用いて作製した。

【正極】LiCoO<sub>2</sub>、人造黒鉛及びPVDFをNMPに加えて混練し、正極ペーストを得た。この正極ペーストをドクターブレード法によりアルミニウム箔の両面に塗布した後、雰囲気温度を80℃にして塗布した正極ペーストを乾燥させ、正極を完成した。

【負極】A1Li合金よりなる金属粒子と金属粒子を覆いフッ素化合物よりなる安定化被膜とからなるリチウム粒子の粉末を下記（実施例1-1～実施例1-6）のようにしてそれぞれ調製した。なお、下記のリチウム粒子の粉末の調製に係る作業はすべてアルゴン雰囲気で行った。

（実施例1-1）A1Li合金よりなり、リチウムが50原子%含まれるA1Li合金粉末を5g用意した。このA1Li合金粉末は、塊状のA1Li合金を機械的に粉砕して得たものである。このA1Li合金粒子は、図5の走査型電子顕微鏡（SEM）写真に示されるように、いびつな不特定形状をもつ。

【0028】ECとEMCとを体積比で1:1で混合し、この混合有機溶媒に1MのLiPF<sub>6</sub>を溶解した。この溶液50gにH<sub>2</sub>Oを0.0132g混合して24時間放置した。この混合により、1molのH<sub>2</sub>OとLiPF<sub>6</sub>とが反応して2molのHFが生成する。このとき混合したH<sub>2</sub>O量は、5gのA1Li合金粉末に対してモル比で0.5%に相当するため、溶液中で生成されるHF量は、このA1Li合金粉末に対してモル比で1.0%に相当する。こうしてHFが溶解しているフッ化処理液を得た。

【0029】このフッ化処理液に先に用意したA1Li合金粉末を加えて、A1Li合金粒子のフッ化処理を行った。この混合液を48時間放置した後ろ過をおこない、回収されたA1Li合金粒子をDMCで5回洗浄してよく乾燥した。以上のようにしてフッ化処理のなされたA1Li合金粉末についてその粒子表面をオージェ分析したところ、図2のスペクトル図からわかるように、粒子表面にはフッ素が成分として含まれていることが確認された。なお、図2には、図7及び図8のNo. 1～3で示されるA1Li合金粒子の3箇所の表面のオージェ分析結果が示されている。従って、このA1Li合金粉末の粒子表面にはフッ素化合物よりなる安定化被膜が形成されていることがわかった。

（実施例1-2）ECとEMCとが体積比で1:1で混合されてなる混合有機溶媒に1MのLiPF<sub>6</sub>が溶解さ

れた溶液50gに、H<sub>2</sub>Oを0.0066g混合してフッ化処理液を得る他は、実施例1-1と同様にしてリチウム粒子の粉末を調製した。このとき混合したH<sub>2</sub>O量は、5gのA1Li合金粉末に対してモル比で0.25%に相当するため、溶液中で生成されるHF量は、このA1Li合金粉末に対してモル比で0.5%に相当する。

（実施例1-3）ECとEMCとが体積比で1:1で混合されてなる混合有機溶媒に1MのLiPF<sub>6</sub>が溶解された溶液50gに、H<sub>2</sub>Oを0.066g混合してフッ化処理液を得る他は、実施例1-1と同様にしてリチウム粒子の粉末を調製した。このとき混合したH<sub>2</sub>O量は、5gのA1Li合金に対してモル比で2.5%に相当するため、溶液中で生成されるHF量は、このA1Li合金に対してモル比で5%に相当する。

（実施例1-4）ECとEMCとが体積比で1:1で混合されてなる混合有機溶媒に1MのLiPF<sub>6</sub>が溶解された溶液50gに、H<sub>2</sub>Oを0.132g混合してフッ化処理液を得る他は、実施例1-1と同様にしてリチウム粒子の粉末を調製した。このとき混合したH<sub>2</sub>O量は、5gのA1Li合金に対してモル比で5.0%に相当するため、溶液中で生成されるHF量は、このA1Li合金に対してモル比で1.0%に相当する。

（実施例1-5）A1Li合金粒子として、リチウムが20原子%含まれるものを用いた他は、実施例1-1と同様にしてリチウム粒子を調製した。

（実施例1-6）A1Li合金粒子として、アトマイズ法で作製したものを用いた他は、実施例1-1と同様にしてリチウム粒子の粉末を調製した。なお、このA1Li合金粉末にはリチウムが50原子%含まれる。このアトマイズ法で作製したA1Li合金粉末は、図6のSEM写真に示すように、そのA1Li合金粒子の形状がほぼ球状に揃っている。

【0030】以上で調製された各リチウム粒子の粉末を用い、次のようにして負極をそれぞれ作製した。リチウム粒子の粉末、炭素粒子の粉末（MCMB10-28；大阪ガスケミカル製）及び結着材（PVDF樹脂；クレハ化学製#1100）を9.25:83.25:7.5の重量比でそれぞれNMPに加えて混練し、負極ペーストを調製した。この負極ペーストを銅箔の両面にドクターブレード法によって塗布した後、雰囲気温度を80℃にして塗布した負極ペーストを乾燥させ、負極を完成した。図1に、負極の断面を模式的に示す。

【電解液】ECとEMCとを体積比で1:1で混合し、この混合有機溶媒に1MのLiPF<sub>6</sub>を溶解して電解液を得た。

（実施例2）本実施例の非水電解質二次電池は、正極、負極及び非水電解液を備える非水電解質二次電池において、負極が、A1Li合金よりなる金属粒子と該金属粒子を覆い炭酸化合物よりなる安定化被膜とからなるリチ

ウム粒子を有し、炭素を主成分とする炭素材中にこのリチウム粒子を分散保持している電池である。正極及び電解液については実施例1の電池と同じものを用いた。負極については以下のようにして作製した。

【負極】A1Li合金よりなる金属粒子と金属粒子を覆いフッ素化合物よりなる安定化被膜とからなるリチウム粒子の粉末を下記のように調製した。なお、特に断らない限り、リチウム粒子の粉末の調製に係る作業はすべてアルゴン雰囲気中で行った。

【0031】リチウムが50原子%含まれるA1Li合金粉末を用意し、このA1Li合金粉末を次のようにしてCO<sub>2</sub>ガスに曝し、その粒子表面を炭酸化処理した。なお、このA1Li合金粉末は、実施例1-1で最初に用意したA1Li合金粉末と同じものである。A1Li合金粉末をステンレスの密閉容器内に載置し、容器内を十分に排気した後、容器内にCO<sub>2</sub>ガス（純度99.8%）を充填させ、容器内の温度を300℃にした。この状態を1時間保ってA1Li合金粉末の粒子表面を炭酸化処理した。

【0032】以上のようにして炭酸化処理のなされたA1Li合金粉末について、その粒子表面をオージェ分析したところ、図3のスペクトル図からわかるように、粒子表面にはCとOが成分として含まれていることが確認された。なお、図3には、図9及び図10のNo. 1〜3で示されるA1Li合金粒子の3箇所の表面のオージェ分析結果が示されている。従って、このA1Li合金粉末の粒子表面には炭酸化合物よりなる安定化被膜が形成されていることがわかった。

【0033】以上で得られたリチウム粒子を用い、リチウム粒子、炭素材（MCMB10-28；大阪ガスケミカル製）及び結着材（PVDF樹脂；クレハ化学製#1100）を9.25：83.25：7.5の重量比でそれぞれNMPに加えて混練し、負極ペーストを調製した。この負極ペーストを銅箔の両面にドクターブレード法によって塗布し、雰囲気温度を80℃にして乾燥させ、負極を完成した。

（比較例1）炭素粒子の粉末（MCMB10-28；大

阪ガスケミカル製）及び結着材（PVDF樹脂；クレハ化学製#1100）を92.5：7.5の重量比でそれぞれNMPに加えて混練し、負極ペーストを調製した。この負極ペーストを銅箔の両面にドクターブレード法によって塗布した後、雰囲気温度を80℃にして塗布した負極ペーストを乾燥させ、負極を完成した。

（比較例2）実施例1-1で最初に用意したのと同じA1Li合金粉末（フッ化処理がなされていない）を用意し、このA1Li合金粉末、炭素粒子の粉末（MCMB10-28；大阪ガスケミカル製）及び結着材（PVDF樹脂；クレハ化学製#1100）を9.25：83.25：7.5の重量比でそれぞれNMPに加えて混練し、負極ペーストを調製した。この負極ペーストを銅箔の両面にドクターブレード法によって塗布した後、雰囲気温度を80℃にして塗布した負極ペーストを乾燥させ、負極を完成した。

（リチウム粒子の評価）リチウムまたはリチウム合金粒子は大気中の水分と反応すると、その粒子表面にLiOHが生成されて重量が増す。このことを利用して次のようにリチウム粒子の大気中の水分に対する安定性の評価を行うことができる。

【0034】リチウムまたはリチウム合金粒子を30℃の温度が保たれた大気中に24時間置き、粒子の重量変化を測定する。その増加重量から粒子表面にLiOHが生成されていないリチウム量を計算する。このリチウム量が所定の値より小さくなったら、安定化被膜がリチウムまたはリチウム合金粒子と大気中の水分との反応を防ぐことができなくなつたとみなし、その時間を安定化被膜の寿命（被膜寿命）と定義することができる。

【0035】実施例1、実施例2及び比較例2で調製された各リチウム粒子について、それぞれ被膜寿命を測定した。なお、本測定では、LiOHとなっていないリチウム量が全体の重量の97%以下になったときの時間を被膜寿命とした。その測定結果を各リチウム粒子の性質と併せて表1に示す。

【0036】

【表1】

	粒子 形状	粒径 $\mu\text{m}$	Li比率 原子%	安定化被膜 の形成方法	処理条件	被膜寿命 (時間)
実施例 1-1	不特定	<50	50	フッ化処理	1.0%のHFを含む 溶液中で48時間	9.5
実施例 1-2	不特定	<50	50	フッ化処理	0.5%のHFを含む 溶液中で48時間	2.1
実施例 1-3	不特定	<50	50	フッ化処理	5.0%のHFを含む 溶液中で48時間	5.3
実施例 1-4	不特定	<50	50	フッ化処理	10%のHFを含む 溶液中で48時間	2.8
実施例 1-5	不特定	<50	20	フッ化処理	1.0%のHFを含む 溶液中で48時間	15.2
実施例 1-6	球状	<50	50	フッ化処理	1.0%のHFを含む 溶液中で48時間	23.2
実施例 2	不特定	<50	50	炭酸化処理	300℃のCO <sub>2</sub> ガス中で1時間	3.2
比較例 2	不特定	<50	50	未処理	—	<0.5

表1より、実施例1及び実施例2で調製された各リチウム粒子の被膜寿命はいずれも2時間以上であるのに対し、比較例2において調製されたリチウム粒子の被膜寿命は0.5時間未満であり、実施例1及び実施例2において調製された各リチウム粒子は比較例2において調製されたものよりも被膜寿命が長いことがわかる。

【0037】実施例1の各リチウム粒子の中でも、実施例1-1及び実施例1-3で調製された各リチウム粒子の被膜寿命からわかるように、リチウム合金粉末のフッ化処理においてHFを1.0～5.0%含むフッ化処理液を用いたものでは特に被膜寿命が長いことがわかる。また、実施例1-5で調製されたリチウム粒子の被膜寿命からわかるように、リチウム合金のリチウム比率が20～50%の範囲内であれば、そのリチウム比率を小さくするほどリチウム粒子の被膜寿命をさらに長くすることができる。さらに、実施例1-6で調製されたリチウム粒子の被膜寿命からわかるように、リチウム合金粉末の粒子形状を球状にすることにより、リチウム粒子の被膜寿命をさらに長くすることができる。

(電池の放電容量及び充放電効率の評価) 実施例1-1、比較例1及び比較例2の各電池で、次のようにして充放電試験を行った。3.1mA/cm<sup>2</sup>の定電流、4.2Vの定電圧で合計4時間充電した後、0.62mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電を行った。このときの放電容量を測定し、充放電効率(放電容量/充電容量)を求めた。図4に、これら放電容量及び充放電効率の測定結果を示す。

【0038】図4より、比較例1及び比較例2の電池では、充放電効率はそれぞれ約85%及び91.3%であ

り、放電容量はそれぞれ1258mAh及び1271mAhである。これらの電池に対し、実施例1-1の電池では、充放電効率が95%と高くなっており、放電容量も1321mAhと高くなっていることがわかる。従って、実施例1-1の非水電解質二次電池では、初期の高い電池容量が保たれ、高い放電容量が得られることがわかる。

#### 【0039】

30 【効果】本発明の非水電解質二次電池では、初期の高い電池容量が常に保たれるため、初期に有していた高いエネルギー密度が常に保たれる。また、高い放電容量が確実に得られるため、高い信頼性が得られる。また、電池の製造工程においては、リチウム粒子の調製の他は水分を完全に排除した雰囲気中で作業を行う必要がなくなる。また、電極に炭素材を使用する場合にも炭素材から水分を完全に除く必要がなくなる。それゆえ、電池の製造コストを小さくすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

40 【図1】この図は、実施例1の非水電解質二次電池の負極の断面を模式的に示した図である。

【図2】この図は、実施例1-1において調製したリチウム粒子の粒子表面をオージェ分析して得られたスペクトル図である。

【図3】この図は、実施例2において調製したリチウム粒子について、その粒子表面をオージェ分析して得られたスペクトル図である。

50 【図4】この図は、実施例1-1、比較例1及び比較例2の各非水電解質二次電池についての初回の放電容量及び充放電効率をそれぞれ示したグラフである。

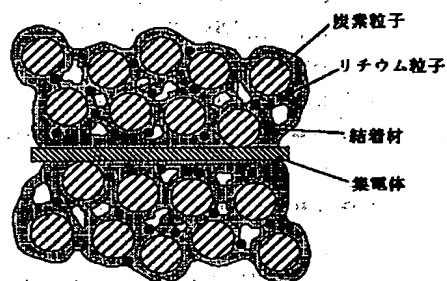


【図5】この図は、実施例1-1のリチウム粒子の調製で用いたAlLi合金粒子のSEM写真である。

【図6】この図は、実施例1-6のリチウム粒子の調製で用いたAlLi合金粒子のSEM写真である。

【図7】この図は、実施例1-1で調製したリチウム粒子のSEM写真である。

【図1】

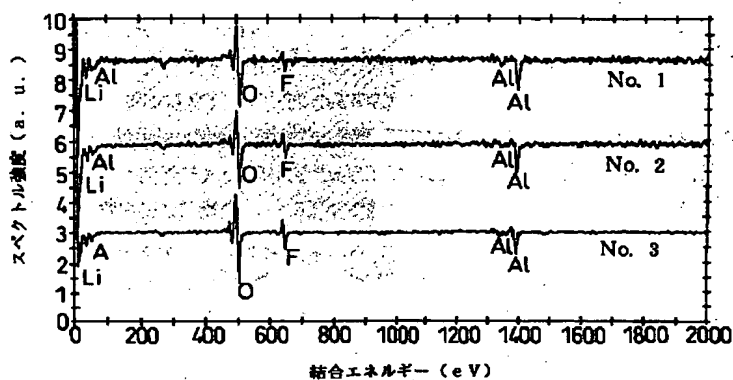


【図8】この図も、実施例1-1で調製したリチウム粒子のSEM写真である。

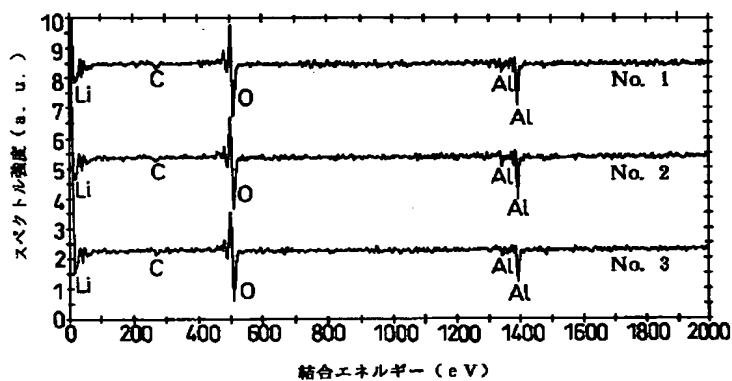
【図9】この図は、実施例2で調製したリチウム粒子のSEM写真である。

【図10】この図も、実施例2で調製したリチウム粒子のSEM写真である。

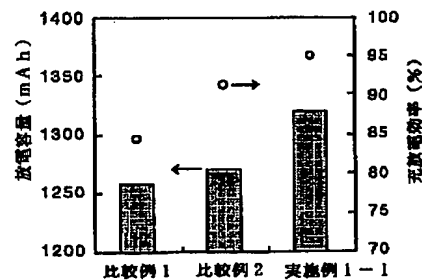
【図2】



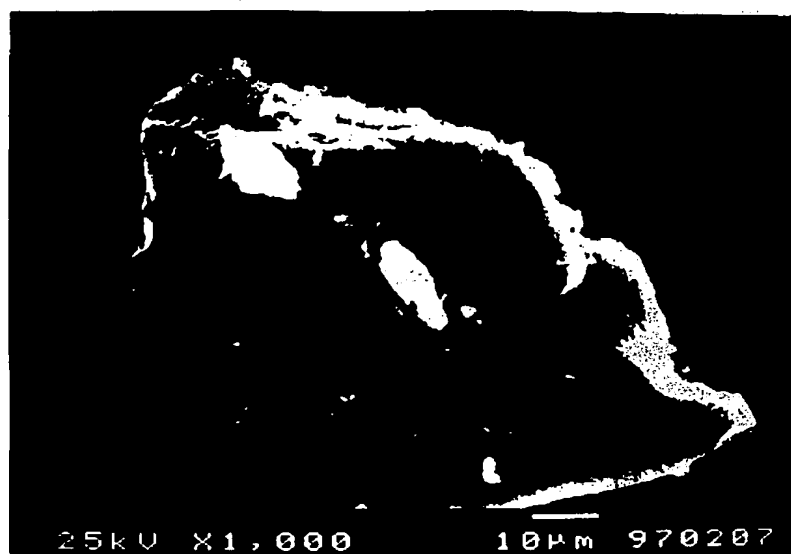
【図3】



【図4】

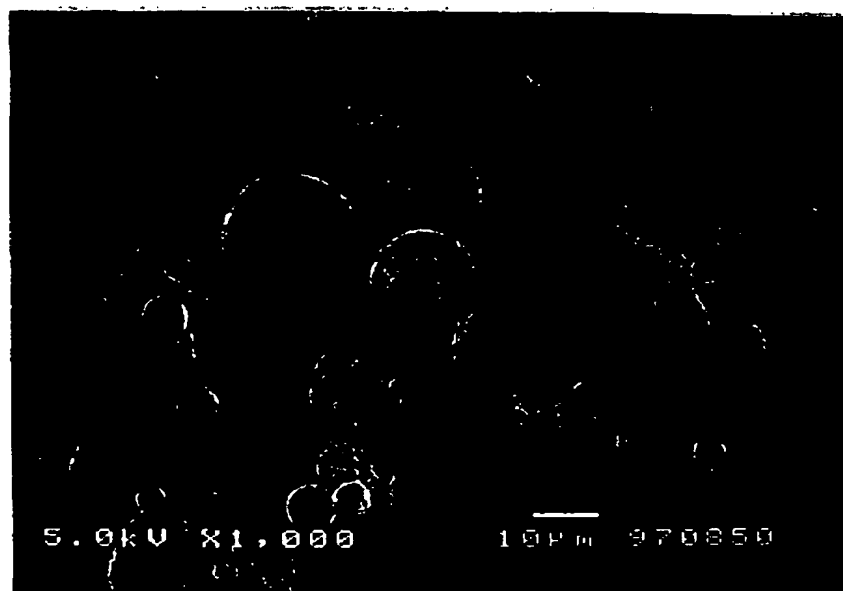


【図5】



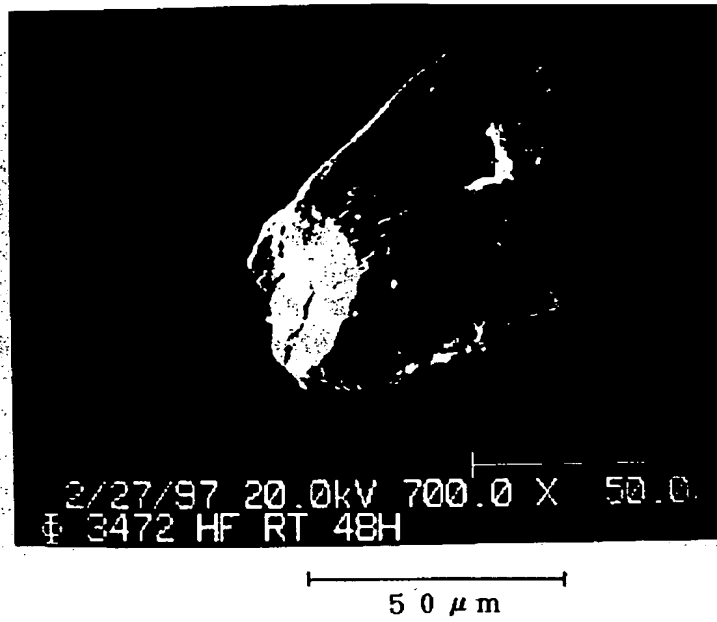
10 μm

【図6】

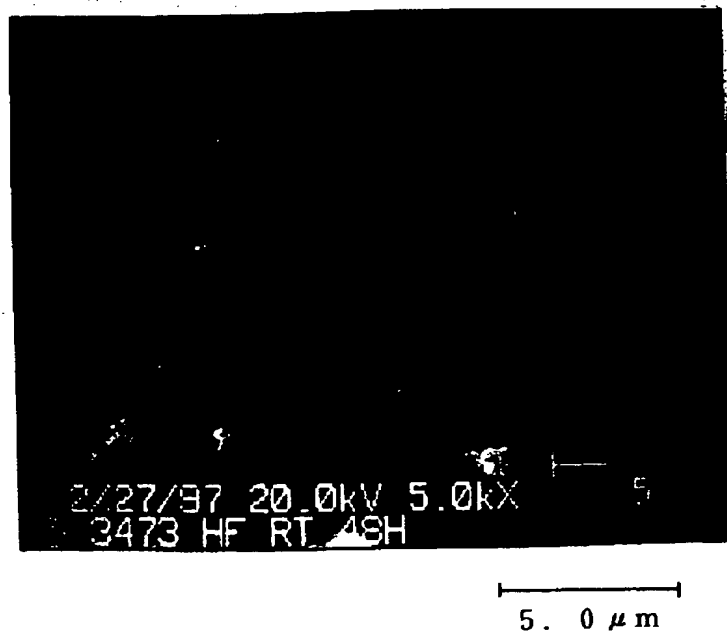


10 μm

【図7】



【図8】

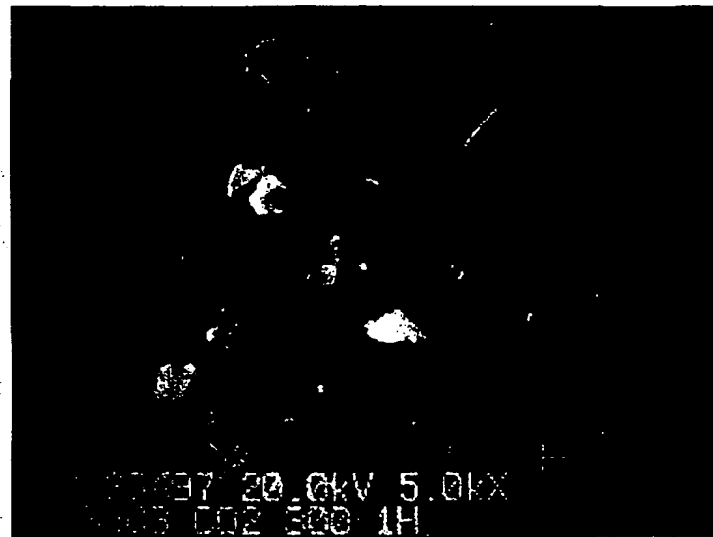


【図9】



50.0 μm

【図10】



5.0 μm

【手続補正書】

【提出日】平成9年12月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

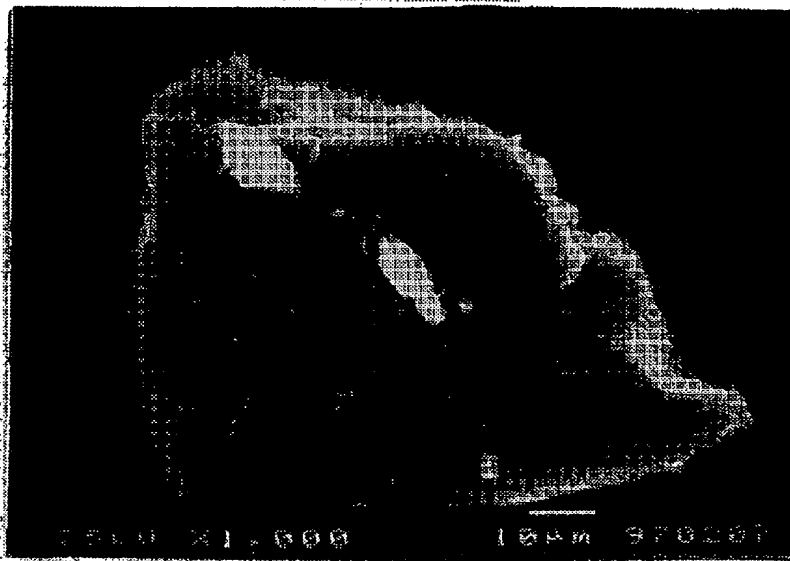
【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】

図面代用写真



10 μm

【手続補正2】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【図6】

図面代用写真



10 μm

【手続補正3】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図7

【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【図7】

図面代用写真



50 μm

【手続補正4】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【図8】

図面代用写真



5.0 μm

【手続補正5】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図9

【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【図9】

図面代用写真

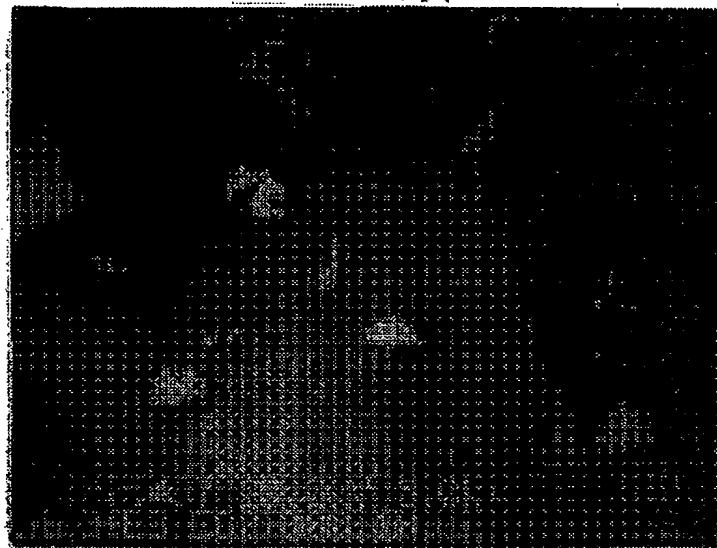


50 μm

【手続補正6】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図10

【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【図10】

図面代用写真



5.0 μm